

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

Offenlegungsschrift

⑯ DE 43 32 292 A 1

⑯ Aktenzeichen: P 43 32 292.1
⑯ Anmeldetag: 20. 9. 93
⑯ Offenlegungstag: 23. 3. 95

⑯ Int. Cl. 6:

C 07 C 51/367

C 07 C 59/105

C 11 C 3/00

// C07C 57/02, C10M

129/44, B01F 17/00,

D06M 13/207, C09D

167/04, 175/06, C10M

145/22

DE 43 32 292 A 1

⑯ Anmelder:

Harburger Fettchemie Brinckman & Mergell GmbH,
21079 Hamburg, DE

⑯ Vertreter:

Stolberg-Wernigerode, Graf zu, U., Dipl.-Chem.
Dr.rer.nat.; Suchantke, J., Dipl.-Ing.; Huber, A.,
Dipl.-Ing.; von Kameke, A., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Voelker, I., Dipl.-Biol.; Franck, P., Dipl.-Chem.ETH
Dr.sc.techn.; Both, G., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; van
Heesch, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Gross, U.,
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Stürken, J., Dipl.-Biol.,
Pat.-Anwälte, 22607 Hamburg

⑯ Erfinder:

Hellhardt, Siegfried, Dr., 21075 Hamburg, DE;
Schlandt, Klaus, 21217 Seevetal, DE; Zech, Walter
H., 22143 Hamburg, DE

⑯ Verfahren zur direkten Hydroxylierung ungesättigter Carbonsäuren

⑯ Verfahren zur direkten Hydroxylierung ungesättigter Car-
bonsäuren durch Umsetzung mit in situ gebildeter Peramei-
sensäure und/oder Peressigsäure.

DE 43 32 292 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 01. 95 408 082/384

6/38

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur direkten Hydroxylierung ungesättigter Carbonsäuren durch Oxidation mit Wasserstoffperoxid über intermediär gebildete epoxydierte Carbonsäuren und säurekatalysierte Ringöffnung durch Wasser.

Diese ungesättigten Carbonsäuren können Fettsäuren sein. Der Begriff Fettsäuren bedeutet vorliegend sowohl Fettsäuregemische mit unterschiedlichen Gehalten an gesättigten und einfach und/oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren, deren Zusammensetzung durch die Art der als Ausgangsstoffe verwendeten Öle und Fette bestimmt wird, als auch aus derartigen Fettsäuregemischen isolierte einfach und/oder mehrfach ungesättigte Fettsäuren.

Die natürlich vorkommenden Öle und Fette (Triglyceride) enthalten im allgemeinen sowohl gesättigte als auch einfach und mehrfach ungesättigte Fettsäuren. Manchmal, wenn auch selten, weisen Fettsäuren natürlich vorkommende Öle auch Hydroxylgruppen in den Fettsäureresten auf. Unter den industriell in größerem Umfang genutzten Ölen besitzt nur das Rizinusöl die Eigenschaft, daß dessen dominante Fettsäure, nämlich die Rizinolsäure, sowohl eine Doppelbindung als auch Hydroxylgruppe je Molekül aufweist.

Fettsäuren der obigen Definition dienen als Ausgangsmaterial zur Erzeugung einer Vielzahl technisch wichtiger Produkte. Fettsäuren mit Gehalten an Doppelbindungen und/oder Hydroxylgruppen sind von besonderem Interessen wie z. B. in DE 41 25 031 C1, Seite 2, Zeilen 19 bis 26 angegeben.

Da die hydroxylierten Fettsäuren neben der OH-Funktion auch freie Carboxylgruppen aufweisen ist es möglich, über letztere auch zu wasserlöslichen Produkten zu gelangen, was z. B. im Falle von Lackbindemitteln und Schmierstoffen (Zusatz von Lithiumsalzen der Hydroxyfettsäuren) von besonderem Interesse sein kann. Als Salze mit Aminoalkoholen bilden Hydroxyfettsäuren die Grundlage von Emulgatoren in Textilveredelungsmitteln sowie in kosmetischen Präparaten.

Wegen der Anwesenheit von Hydroxyl- und Carboxylgruppen im Molekül der hydroxylierten Fettsäuren ist eine intermolekulare Veresterung (Polykondensation) zwischen 2 und mehr Molekülen möglich. Hierbei entstehen die sogenannten Estolide, welche in Abhängigkeit vom Kondensationsgrad der Hydroxyfettsäuren noch Säurezahlen zwischen 50 und 100 und Hydroxylzahlen zwischen 100 und 200 aufweisen. Solche Estolide sind interessante Rohstoffe für die Herstellung wässriger Lackharze, welche einerseits in Kombination mit Harnstoff- und Melaminharzen zu Einbrennlacken verarbeitet und andererseits aber auch mit Polyisocyanaten beim Raumtemperatur zu Lackfilmen vernetzt werden können. Estolide eignen sich auch als Gleitmittel für die formgebende Verarbeitung von PVC und dessen Copolymeren.

Hydroxyfettsäuren, deren Alkalosalze und oligomere Estolide sind ferner vorzüglich geeignet als Korrosionsschutzmittel in Schmierölen und Schmierfetten auf Mineralölbasis.

Die Verwendung von Hydroxyfettsäuren in Form ihrer Ester, Ether und Salze bei der Herstellung von Autoreifen führt zu einer Verbesserung des Steuerungsverhaltens der Reifen.

Von den aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnenen Ölen sind die ölsäurereichen Fettsäuregemische des Sonnenblumenöles und des Öles der Euphorbia lathyris von besonderem Interesse.

Fettsäuren mit zwei oder mehr Hydroxylgruppen je Fettsäuremolekül sind bekannt.

So ist aus US 2 443 280 ein Hydroxylierungsverfahren zur Herstellung von 9,10-Dihydroxystearinsäure bekannt, und zwar durch Umsetzung von Ölsäure mit einer Mischung von Wasserstoffperoxid und Essigsäure sowie katalytischen Mengen einer starken Säure wie Schwefelsäure. Die dabei entstehende Hydroxy-Acetoxy-Stearinsäure wird anschließend durch Verseifung mit folgender Zersetzung zu 9,10-Dihydroxystearinsäure aufgearbeitet.

In DE 41 25 031 ist die Hydroxylierung eines epoxidierten Fettsäuremethylesters und die anschließende Spaltung zur Hydroxyfettsäure beschrieben. Die Hydroxylierung erfolgt dabei durch Umsetzung des epoxidierten Fettsäuremethylester mit Wasser in Anwesenheit von säureaktivierten Tonerden, Silikaten oder Aktivkohlen.

Ferner beschreiben T.M. Luong, H. Schriftman und D. Swern in J. Am. Oil Chem. Soc. 44, 316-320 (1967) die Herstellung von threo-1,2-Glykolen ausgehend von bestimmten wasserunlöslichen monoungesättigten Fettsäuren über intermediäre Epoxide durch in situ Hydratation und Inversion mittels eines Wasserstoffperoxid-Wolframsäure-Oxidationssystems. Dabei wurde das Ausgangsprodukt Ölsäure mit einem Emulgator in Wasser emulgiert und/oder das Wasserstoffperoxid-Wolframsäure-Oxidationssystem 20 Minuten bis 5 Stunden vor Einsatz konditioniert.

In EP 0 025 940 B1 wird die Herstellung einer Dihydroxystearinsäure ausgehend von Ölsäure beschrieben, wobei 1 Mol Ölsäure und 4 Mole Ameisensäure vorgelegt werden und zu diesem Gemisch 1,1 Mole des Oxidationsmittels Wasserstoffperoxid im Verlauf 1 Stunde bei 50°C zugegeben werden. Innerhalb einer weiteren Stunde setzt sich das Reaktionsgemisch vollständig um. Das Umsetzungsprodukt muß mit Natronlauge verseift und anschließend mit konzentrierter Salzsäure gespalten werden, wobei rohe Dihydroxystearinsäure in einer Ausbeute von ca. 95% erhalten wird. Die rohe Säure kann dann durch Umkristallisation aus Ethylacetat in ein Reinprodukt überführt werden.

Es ist die Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung hydroxylierter Carbonsäuren verfügbar zu machen, die zwei oder mehrere mittelständige Hydroxylgruppen je Molekül aufweisen, welches wirtschaftlich und umweltfreundlich verläuft. Insbesondere ist es Aufgabe der Erfindung, hydroxylierte Fettsäuren mit zwei oder mehreren in der Regel im Bereich der C-Atome 9 bis 16 stehenden Hydroxylgruppen verfügbar zu machen.

Zur Lösung dieser Aufgabe wird ein Verfahren gemäß Hauptanspruch vorgeschlagen. Die Unteransprüche beinhalten bevorzugte Ausbildungsweisen des Verfahrens.

Es ist angesichts des Standes der Technik völlig überraschend, daß man ausgehend von Fettsäuregemischen mit unterschiedlich hohen Gehalten an einfach und mehrfach ungesättigten Fettsäuren durch geeignete Verfah-

rensführung über intermediär gebildete epoxidierte Fettsäuren und säurekatalysierte Ringöffnung durch Wasser Hydroxyfettsäuren in guter Ausbeute direkt gewinnen kann.

Die säurekatalysierte Ringöffnung des Oxiranrings der intermediär gebildeten epoxidierten Fettsäuren gemäß Erfahrung verläuft praktisch vollständig. Die Reaktion benötigt nur geringe Katalysatormengen und verläuft glatt, ohne daß eine aufwendige Nachbearbeitung, wie zum Beispiel in EP 0 025 940 B1 beschrieben, erforderlich ist. Deshalb ist das Verfahren der Erfahrung auch als ausgesprochen umweltfreundlich anzusehen, weil praktisch keine Entsorgungsprobleme verursachenden Nebenprodukte entstehen.

Die Ausbeute an reinen Polyhydroxyfettsäuren, bezogen auf die Menge an Fettsäuren der eingesetzten Fettsäuren bzw. Fettsäuregemische beträgt etwa 70 bis 80%, wobei die Abweichung von der theoretischen Ausbeute durch Bildung von Estoliden zu erklären ist.

Die Vorteile des erfundungsgemäßen Verfahrens gegenüber den obigen bekannten Verfahren bestehen insbesondere darin, daß

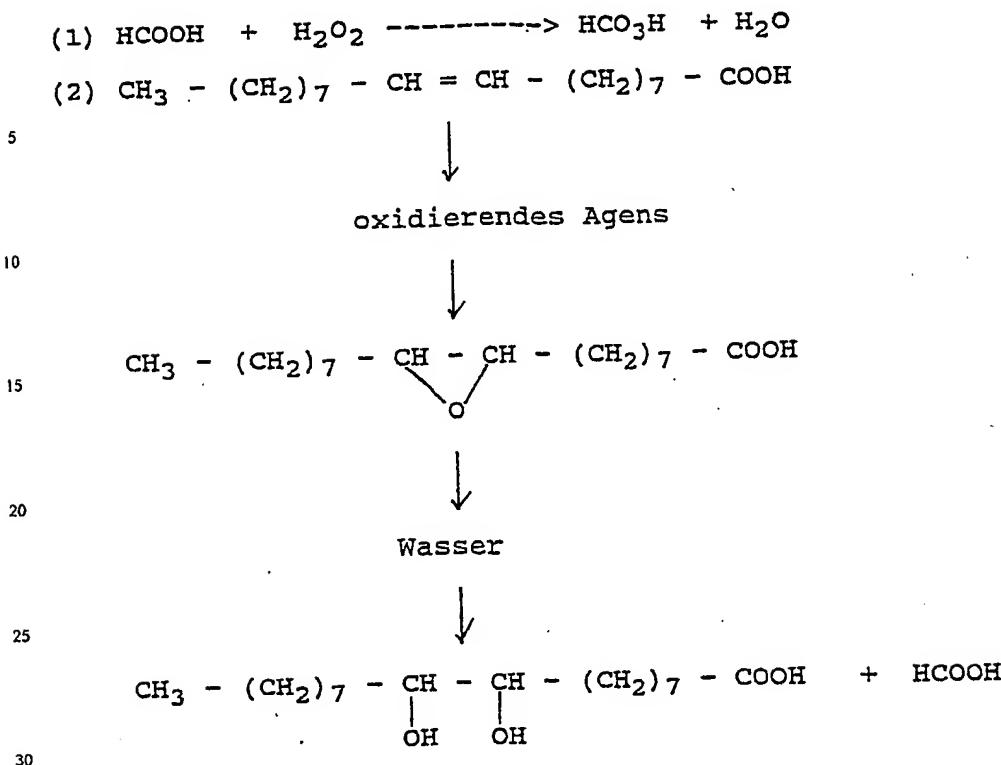
1. die Polyhydroxyfettsäuren direkt in einem einstufigen Verfahren in hoher Ausbeute von etwa 70 bis 80% erhältlich sind, und daß
2. die benötigte Menge an Säure (Ameisensäure und/oder Essigsäure) beträchtlich geringer ist und dadurch die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes wesentlich vereinfacht und schonender gestaltet werden kann.

Diese Vorteile wiegen bei weitem den Nachteil einer geringfügig längeren Reaktionszeit als bei EP 0 025 940 B1 auf.

Zur Durchführung des Verfahrens werden einfach und/oder mehrfach ungesättigte Carbonsäuren, vorzugsweise Fettsäuregemische mit unterschiedlichen Gehalten an einfach und mehrfach ungesättigten Fettsäuren, deren Zusammensetzung durch die Art der diesen Fettsäuregemischen zugrundeliegenden Ausgangsöle und -fette bestimmt wird, mit einem oxidierenden Agens bestehend aus einem Gemisch von Wasserstoffperoxid (35 bis 98%-ig, vorzugsweise 50%-ig) und Ameisensäure und/oder Essigsäure als organische Säure (80 bis 100%-ig, vorzugsweise 85%-ig) bei Temperaturen von 25 bis 90°C, bevorzugt von 65 bis 80°C, umgesetzt. Bezug auf die eingesetzte Menge Fettsäure wird das Wasserstoffperoxid (berechnet als 100%-iges Agens) in einer Menge von 1,05 bis 1,3 Mol, vorzugsweise etwa 1,3 Mol je Mol Doppelbindung eingesetzt. Die Menge an Ameisensäure und/oder Essigsäure (berechnet als 100%-iges Agens) im Reaktionsgemisch beträgt 0,3 bis 1,0, vorzugsweise 0,4 Mole je Mol Doppelbindung. Ameisensäure und/oder Essigsäure und Wasserstoffperoxid werden vorzugsweise über die gesamte Reaktionszeit verteilt in jeweils 6 bis 8 Portionen nacheinander zudosiert, um den exotherm verlaufenden Hydroxylierungsprozeß besser kontrollieren zu können. Die während des Prozesses gebildete Reaktionswärme wird über eine intensive Wasserkühlung abgeführt. Das Fortschreiten der Reaktion wird einerseits durch Bestimmung der Jodzahl überwacht, die durch Bildung der epoxidierten Fettsäuren sinkt, und andererseits durch Bestimmung des Oxirangehaltes, der anzeigt, daß die intermediär gebildeten epoxidierten Fettsäuren durch Ringöffnung in die entsprechenden Hydroxylverbindungen umgewandelt werden. Der Prozeß gilt als beendet, sobald die Jodzahl einen Wert von etwa 2 im Reaktionsgemisch erreicht hat. Erfahrungsgemäß sind zu diesem Zeitpunkt die intermediär als Vorläufer der Hydroxylierung gebildeten Epoxidgruppen praktisch vollständig abgebaut. Die gesamte Reaktionszeit beträgt zwischen 6 und 12 Stunden.

Das oxidierende Agens bei der Hydroxylierung von ungesättigten Carbonsäuren ist die aus der Umsetzung von Wasserstoffperoxid und Ameisensäure und/oder Essigsäure resultierende Persäure. Diese Persäure reagiert mit den Doppelbindungen der ungesättigten Carbonsäuren, wobei epoxidierte Carbonsäuren intermediär gebildet werden. Letztere besitzen in saurem Medium eine sehr begrenzte Stabilität, da die Säure (Ameisensäure und/oder Essigsäure) am Epoxidring angreift und diesen öffnet. Das im Reaktionsgemisch vorhandene Wasser, das sich aus zersetzen Wasserstoffperoxid gebildet hat, wird dabei unter Ausbildung von vicinalen Hydroxylgruppen angelagert. Durch die Art der Verfahrensführung wird die Bildung von Polyolformaten weitgehend unterdrückt.

Die Hydroxylierung einer ungesättigten Fettsäure kann durch folgendes Reaktionsschema dargestellt werden:



Die folgenden Beispiele erläutern die bevorzugte Ausbildungsweise der Erfindung

Beispiel 1

Hydroxylierte Rübölkettsäure

In einem mit Rührwerk, Thermometer und Tropftrichter ausgestatteten 6 Liter Reaktionsgefäß wurden 2500 g Rübelfettsäure mit der Jodzahl 113 vorgelegt und mittels Wasserbadbeheizung auf eine Reaktionstemperatur von 70°C gebracht. Danach wurden unter intensivem Rühren über die gesamte Reaktionsdauer von 11,5 Stunden verteilt 1010 g Wasserstoffperoxid (50%-ig) und 225 g Ameisensäure (85%-ig) in jeweils 7 annähernd gleichen Portionen nacheinander über den Tropftrichter zudosiert. Die während des Prozesses gebildete Reaktionswärme wurde über ein temperiertes Wasserbad geeigneter Größe abgeführt. Das Fortschreiten der Hydroxylierungsreaktion wurde durch Bestimmung der Jodzahl und des Oxirangehalts überwacht. Nach Einstellung einer Jodzahl im Reaktionsgemisch von ca. 2 wurde der Prozeß unterbrochen. Der Oxirangehalt lag zu diesem Zeitpunkt bereits unter 0,1%. Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches durch Abklärung des Sauerwassers, mehrmaliges Waschen und Trocknen, wurden für die hydroxylierte Rübelfettsäure die in folgender Tabelle zusammengefaßten Kennzahlen ermittelt.

Beispiele 2–9

Hydroxylierte Fettsäuren verschiedener Öle

55 Entsprechend dem Verfahren von Beispiel 1 wurden die Fettsäuren verschiedener Öle hydroxyliert, wobei die in jedem einzelnen Fall anzuwendenden Mengen Wasserstoffperoxid und Ameisensäure auf die jeweilige Jodzahl der eingesetzten Fettsäure abgestellt wurden. Die Kennzahlen der dabei gebildeten Hydroxyfettsäuren sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

TABELLE : Kennzahlen hydroxylierter Fettsäuren auf Basis nativer Öle

Beispiel	Fettsäure-Typ	SZ	VZ	JZ	OHZ	Oxiran %	Viskosität °C / mPa.s	Farbe Gardner
1	Rüböl	138	216	6,5	219	0,05	25 / 13.000	5
2	Euphorbia lath.	138	222	8,2	232	0,19	40 / 1.500	5
3	Sojaöl	156	210	15,3	255	0,55	25 / 23.200	4-5
4	Sonnenblumenöl	140	212	1,0	222	0,33	40 / 3.100	2
5	Tallöl	127	206	6,7	257	0,25	25 / 52.300	4
6	Leinöl	137	219	11,4	237	0,12	40 / 32.200	9-10
7	Fischöl	142	202	6,4	204	0,08	40 / 920	3-4
8	Leindotteröl	136	211	7,0	262	0,16	40 / 12.100	3-4
9	Olivenoöl	148	214	1,4	160	0,06	40 / 900	3-4

SZ : Säurezahl
 VZ : Verseifungszahl
 JZ : Jodzahl
 OHZ : Hydroxylzahl

1. Verfahren zur direkten Hydroxylierung ungesättigter Carbonsäuren durch Umsetzung mit in situ gebildeter Perameisensäure und/oder Peressigsäure als organischer Säure bei erhöhter Temperatur von 25 bis

90°C, wobei man die Ameisensäure und/oder Essigsäure in Mengen von 0,3 bis 1,0 Molen je Mol Doppelbindung der ungesättigten Carbonsäure einsetzt und Wasserstoffperoxid mit einer Konzentration von 35 bis 98 Gew.-% verwendet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Oxidation als organische Persäure die Perameisensäure verwendet.

5 3. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidation der ungesättigten Carbonsäuren bei Temperaturen von 65 bis 80°C durchgeführt wird.

10 4. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Wasserstoffperoxid und organische Säure in mehreren Portionen über den gesamten Zeitraum der Reaktion verteilt der zu oxidierenden Carbonsäure zugesetzt werden.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man aus derartigen Fettsäuregemischen isolierte einfach und/oder mehrfach ungesättigte Fettsäuren einsetzt.

15 6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ausgangsmaterial andere olefinische aliphatische Carbonsäuren einsetzt.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das Wasserstoffperoxid in einem molaren Überschuß von 5 bis 30%, bezogen auf den Gehalt an Doppelbindungen, einsetzt.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

18 Federal Republic of Germany
German Patent Office

12 Disclosure Document

10 DE 43 32 292 A 1

51 Int. Cl. #: C 07 C 51/367

C 07 C 59/105

C 11 C 3/00

//C07C 57/02,C10M

129/44,B01F 17/00,

D06/M 13/207,C09D

167/04,175/06,C10M

145/22

21 File Number: P 43 32 292 1

22 Date of Application: September 20, 1993

43 Date of Disclosure: March 23, 1995

71 Applicant:

Harburger Fettchemie Brinckman & Mergell GmbH,
21079 Hamburg, Germany

74 Representatives:

Stolberg-Wernigerode, Duke of, grad.-chem.

Dr.rer.nat.; Suchantke, J., grad.-eng.; Huber, A.,

grad.-eng.; von Kameke, A., grad.-chem. Dr. rer.nat.;

Voelker, I., grad.-biol.; Franck, P., grad.-chem.ETH

Dr. techn.; Both, G., grad.-phys. Dr.rer.nat.; van

Heesch, H., grad.-chem. Dr.rer.nat.; Gross, U.,

grad.-chem. Dr.rer.nat.; Stürken, J., grad.-biol.,

Pat.-Attorneys, 22607 Hamburg, Germany

72 Inventor:

Hellhardt, Siegfried, Dr., 21075 Hamburg, Germany;

Schlandt, Klaus, 21217 Seevetal, Germany; Zech, Walter

H., 22143 Hamburg, Germany

54 Procedure for the direct hydroxylation of unsaturated carboxylic acids

57 Procedure for the direct hydroxylation of unsaturated carboxylic acids by
converting in situ generated performic acid and/or peracetic acid.

The following information was obtained from the documents submitted by the
applicant.

DE 43 32 292 A 1

Description

The invention pertains to a procedure for the direct hydroxylation of unsaturated carboxylic acids via oxidation with hydrogen peroxide by means of intermediately generated epoxydized carboxylic acids and acid-catalyzed ring opening with the help of water.

These unsaturated carboxylic acids may be fatty acids. In this context the term fatty acids refers to fatty acid mixtures with varying contents of saturated and mono- and/or poly-unsaturated fatty acids whose composition is defined by the types of oils and fats used as starting substances as well as mono- and/or poly-unsaturated fatty acids isolated from such fatty acid mixtures.

Naturally occurring oils and fats (triglycerides) generally contain saturated as well as mono- and poly-unsaturated fatty acids. At times, even if this is rarely the case, fatty acids exhibit naturally occurring oils and also hydroxyl groups in their fatty acid residue. Among the oils used largely for industrial purposes, only castor oil possesses the property that its dominant fatty acid, that is ricinoleic acid, exhibits a double bond as well as a hydroxyl group per molecule.

Fatty acids per the above definition serve as a starting substance for the generation of a variety of technically important products. Fatty acids containing double bonds and/or hydroxyl groups are of special interest, as indicated for example in DE 41 25 031 C1, page 2, lines 19 to 26.

As hydroxylated fatty acids, aside from their OH-function, also exhibit unattached carboxylic groups, it is possible to obtain water-soluble products via the latter as well, which may for instance be of special interest in the case of varnish-binding agents and lubricants (adding lithates from hydroxy fatty acids.) As salts with amino alcohols, hydroxy fatty acids are the foundation for emulsifiers in textile processing agents as well as in cosmetic supplements.

Due to the presence of hydroxyl and carboxylic groups in the molecule of hydroxylated fatty acids, intermolecular esterification (poly-condensation)

between two and more molecules is possible. In this process, so-called estolides are generated which, depending on the hydroxy fatty acids' degree of condensation, still exhibit acid values between 50 and 100 and hydroxyl values between 100 and 200. Such estolides are interesting raw substances for the production of aqueous varnish resins, which may on one hand be processed to stove enamels in combination with urea resin and melamine resin and reticulated at room temperature as varnish film with polyisocyanates on the other hand. Estolides are also suitable anti-blocking agents for the shaping process of PVC and its copolymers.

Furthermore, hydroxy fatty acids, their alkalates and oligomer estolides are exceptionally well suited as corrosion inhibitors in lubricating oils and lubricating greases on a mineral oil basis.

In the manufacture of car tires, the use of hydroxy fatty acids in the form of their esters, ethers and salts leads to an improvement in tire control performance.

Among the oils gained from re-growing raw substances, sunflower oil's fatty acid mixtures and euphorbia lathyris oil, which are rich in oleic acid, are especially of interest.

Fatty acids with two or more hydroxyl groups per fatty acid molecule are known.

A hydroxylation procedure for the production of 9,10-dihydroxy stearic acid is known from US 2 443 280, which is performed by converting oleic acid with a mixture of hydrogen peroxide and acetic acid as well as catalytic quantities of a strong acid such as sulfuric acid. The resulting hydroxy-acetoxy-stearic acid is subsequently processed to 9,10-dihydroxy stearic acid by means of saponification with the subsequent decomposition.

DE 41 25 031 describes the hydroxylation of epoxydized fatty acid methyl ester and subsequent decomposition to hydroxy fatty acid. Hydroxylation takes place by converting epoxydized fatty acid methyl ester with water in the presence of acid-activated alumina, silicates or activated carbons.

Further, T.M. Luong, H. Schriftman and D. Swern describe the production of threo-1,2-glycols in J. Am. Oil Chem. Soc. 44, 316-320 (1967), starting with certain water-insoluble mono-unsaturated fatty acids by means of intermediary epoxides via in situ hydration and inversion with the help of a hydrogen peroxide-tungstic acid-oxidation system. Thereby, the starting product oleic acid was emulsified in water with the help of an emulsifier and/or the hydrogen peroxide-tungstic acid-oxidation system was conditioned 20 minutes to 5 hours prior to use.

EP 0 025 940 B1 describes the production of dihydroxy-stearic acid, starting with oleic acid, whereby 1 mole oleic acid and 4 moles formic acid are used and 1.1 mole of the oxidation substance hydrogen peroxide is added to this mixture at 50°C during the course of 1 hour. Within another hour, the reaction mixture converts completely. The product of the conversion must be saponified with sodium hydroxide and subsequently decomposed with concentrated hydrochloric acid, whereby raw dihydroxy-stearic acid is obtained at a yield of approximately 95%. The raw acid can then be transformed into a pure product by means of crystallizing ethyl acerate.

The purpose of the invention is to provide a procedure for the production of hydroxylated carboxylic acids, which exhibit two or more centrally located hydroxyl groups per molecule, and which is performed in an economical and non-polluting manner. The purpose of the invention is especially to provide hydroxylated fatty acids with two or more hydroxyl groups, which are usually in the area of C-atoms 9 to 16. To solve this task, the procedure according to the main claim is recommended. The sub-claims contain preferred development examples of the procedure.

Considering the state of technology, it is entirely surprising that it is possible to gain a good yield of hydroxy fatty acids directly, starting with fatty acid mixtures of varying high contents of mono- and poly-unsaturated fatty acids by means of appropriate procedure performance via intermediately generated epoxidized fatty acids and acid-catalyzed ring opening with the help of water.

The acid-catalyzed ring opening of the intermediately generated epoxydized fatty acids' oxiran ring according to the invention is performed practically completely. The reaction requires only small catalyst quantities and progresses smoothly without the necessity of extensive post-processing such as described in EP 0 025 940 B1, for example. This is also the reason why the invention's procedure is considered particularly non-polluting, as practically no disposal problems arise.

The yield of pure polyhydroxy fatty acids, as it pertains to the quantity of the fatty acids', respectively fatty acid mixtures', en-acids used, amounts to approximately 70% to 80%, whereby the deviation from the theoretical yield can be explained with the generation of estolides.

The advantages of the procedure according to the invention compared to the above known procedures are specifically:

1. that polyhydroxy fatty acids are obtained directly in a one-step procedure with a high yield of approximately 70% to 80%, and that
2. the required quantity of acid (formic acid and/or acetic acid) is considerably lower and the reaction product's process can therefore be substantially simplified and designed more gently.

These advantages by far offset the disadvantage of a slightly longer reaction time than that with EP 0 025 940 B1.

In order to perform the procedure, mono- and/or poly-unsaturated carboxylic acids, preferably fatty acid mixtures with varying contents of mono- and poly-unsaturated fatty acids, whose composition is defined by the types of starting oils and fats on which these fatty acid mixtures are based, are converted with an oxidizing agent consisting of a mixture of hydrogen peroxide (35% to 98%, preferably 50%) and formic acid and/or acetic acid as an organic acid (80% to 100%, preferably 85%) at temperatures of 25°C to 90°C, preferably 65°C to 80°C. As it pertains to the quantity of fatty acid used, hydrogen peroxide (calculated as 100% agent) is used in a quantity of 1.05 to 1.3 mole,

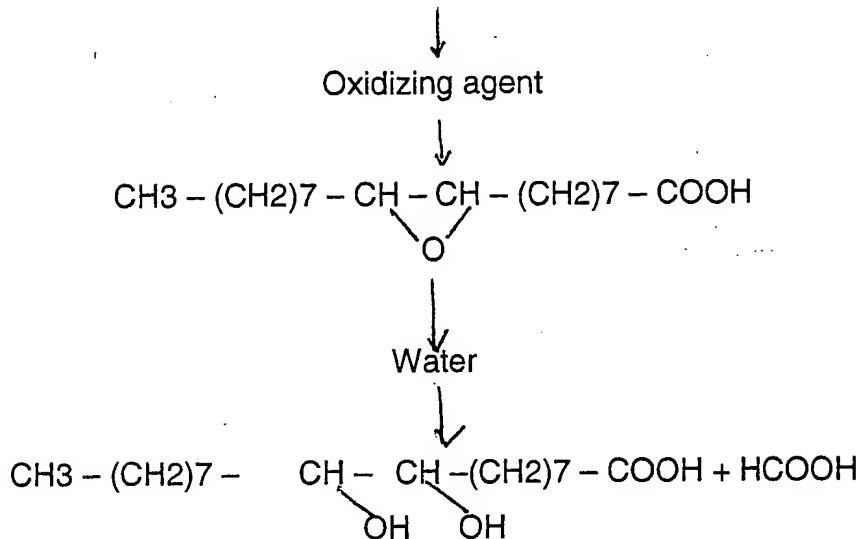
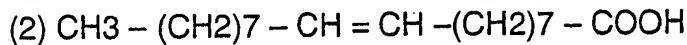
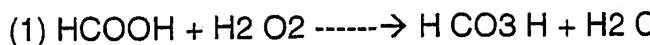
preferably approximately 1.3 mole per mole double bond. The quantity of formic acid and/or acetic acid (calculated as 100% agent) in the reaction mixture amounts to 0.3 to 1.0 mole, preferably 0.4 mole per mole double bond. Formic acid and/or acetic acid and hydrogen peroxide are dispersed preferably over the entire reaction time in 6 to 8 portions, added one after the other, in order to be able to better control the hydroxylation process taking place exothermally.

The reaction heat generated during the process is discharged via intensive water cooling. On one hand, the reaction's progress is monitored by determining the iodine value, which decreases due to the generation of epoxidized fatty acids, and by determining the contents of oxiran, which indicates that intermediately generated epoxidized fatty acids are being converted into the respective hydroxyl compounds by means of ring opening, on the other hand. The process is considered complete as soon as the iodine value reaches a value of approximately 2 in the reaction mixture. Experience has shown that at this point in time the epoxide groups generated intermediately as a precursor to hydroxylation are practically completely disintegrated. The entire reaction time takes between 5 and 12 hours.

During the hydroxylation of unsaturated carboxylic acids, the oxidizing agent is the peracid resulting from the conversion of hydrogen peroxide and formic acid and/or acetic acid. This peracid reacts with the unsaturated carboxylic acids' double bonds, whereby epoxidized carboxylic acids are generated intermediately. The latter possess very limited stability in their acidic medium, as the acid (formic acid and/or acetic acid) acts on the epoxide ring and opens it. The water existing in the reaction mixture, which was created by disintegrated hydrogen peroxide, is accumulated in this process, forming vicinal hydroxyl groups. Due to the way the procedure is performed, the generation of polyol formates is largely suppressed.

Hydroxylation of unsaturated fatty acid can be illustrated by means of the following reaction diagram:

DE 43 32 292 A1



The following examples explain the preferred design development of the invention.

Example 1

Hydroxylated Fatty Acid From Turnip Oil

2500g Fatty acid from turnip oil with an iodine value of 113 were placed into a 6-liter reaction container equipped with an agitator, thermometer and drip funnel and brought to a reaction temperature of 70°C by means of heating a water bath. Subsequently, 1010g hydrogen peroxide (50%) and 225g formic acid (85%) in 7 roughly identical portions were added via the drip funnel one after another, distributed over the entire reaction time of 11.5 hours, while stirring intensely. The reaction heat generated during the process was discharged via a tempered and suitably sized water bath. The hydroxylation reaction's progress was monitored by determining the iodine value and oxiran contents. After reaching an iodine value of approximately 2 in the reaction mixture, the process was interrupted. At this point in time, the content of oxiran was already below 0.1%. After processing the reaction mixture by clarifying the sour water, repeated

washing and drying, the classification values for hydroxylated fatty acid from turnip oil, summarized in the following table, were determined.

Examples 2-9
Hydroxylated Fatty Acids From Different Oils

As in the procedure in example 1, the fatty acids from different oils were hydroxylated, whereby the hydrogen peroxide and formic acid to be used in each individual case were reduced to the respective iodine value of the fatty acid used. The classification values of the hydroxy fatty acids thereby generated, are listed in the following table.

DE 43 32 292 A1

TABLE : Classification values of hydroxylated fatty acids on native oil basis

Example	Type of fatty acid	SZ	VZ	JZ	OHZ	Oxiran %	Viscosity	Gardner
							¶ C./mPa.s	Color
1	Turnip oil	138	216	6.5	219	0.05	25/ 13,000	5
2	Euphorbia lath.	138	222	8.2	232	0.19	40/ 1,500	5
3	Soy oil	156	210	15.3	255	0.55	25/ 23,200	4 - 5
4	Sunflower oil	140	212	1.0	222	0.33	40/ 3,100	2
5	Tall oil	127	206	6.7	257	0.25	25/ 52,300	4
6	Linseed oil	137	219	11.4	237	0.12	40/ 32,200	9 - 10
7	Fish oil	142	202	6.4	204	0.08	40/ 920	3 - 4
8	Came line oil	136	211	7.0	262	0.16	40/ 12,100	3 - 4
9	Olive oil	148	214	1.4	160	0.06	40/ 900	3 - 4

SZ : Acid value

VZ : Saponification value

JZ : Iodine value

OHZ : Hydroxyl value

Patent claims

1. Procedure for the direct hydroxylation of unsaturated carboxylic acids by converting performic acid generated in situ and/or peracetic acid as organic acid at an increased temperature of 25°C to 90°C, whereby formic acid and/or acetic acid are used in quantities of 0.3 to 1.0 mole per mole double bond of unsaturated carboxylic acid, and hydrogen peroxide is employed at a concentration weighting of 35% to 98%.

DE 43 32 292 A1

2. Procedure according to claim 1, characterized in that performic acid is used as organic peracid for oxidation.
3. Procedure according to one or more of the aforementioned claims, characterized in that the oxidation of unsaturated carboxylic acids is performed at temperatures of 65°C to 80°C.
4. Procedure according to one or more of the aforementioned claims, characterized in that hydrogen peroxide and organic acid are added to carboxylic acid, which is to be oxidized, in several portions, dispersed over the reaction's entire time period.
5. Procedure according to one or more of the aforementioned claims, characterized in that as a starting substance fatty acid mixtures of vegetable and/or animal oils and fats and/or mono- and/or poly-unsaturated fatty acids isolated from such fatty acid mixtures are used.
6. Procedure according to one or more of the aforementioned claims, characterized in that other olefinic aliphatic carboxylic acids are used as a starting substance.
7. Procedure according to one or more of the aforementioned claims, characterized in that hydrogen peroxide is used at a molar surplus of 5% to 30%, relative to the contents of double bonds.